



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11189493 A**(43) Date of publication of application: **13 . 07 . 99**

(51) Int. Cl. **C30B 29/06**
H01L 21/02
H01L 21/20
H01L 21/322
H01L 21/36

(21) Application number: **09358557**(22) Date of filing: **25 . 12 . 97**(71) Applicant: **SUMITOMO METAL IND LTD**

(72) Inventor: **ASAYAMA HIDEKAZU**
HORAI MASATAKA
MURAKAMI HIRONORI
KUBO TAKAYUKI

(54) SILICON SINGLE CRYSTAL AND EPITAXIAL WAFER**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epitaxial wafer for high-density integrated devices having sufficient gettering effect without the need of increasing processes, and to obtain a silicon single crystal suitable for producing such wafers.

SOLUTION: This silicon single crystal suitable for epitaxial wafers is obtained by growth through doping nitrogen at $\approx 1^{13}$ atoms/cm³. The other objective epitaxial wafer is obtained by growing an epitaxial

layer on the surface of the above single crystal. A second version of the objective wafer is obtained, using the above single crystal, by growing epitaxial layer on the surface of such a wafer as to generate OSF at $\approx 10^2$ /cm² on the surface when subjected to thermooxidative treatment. A third version of the objective wafer is obtained, using the above single crystal, by growing epitaxial layer on the surface of such a sliced cut piece as to generate defects at $\approx 5 \times 10^3$ /cm² on the section after subjected to heat treatment at $\approx 1,100^\circ\text{C}$.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189493

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 3 0 B	29/06	C 3 0 B 29/06 A
H 0 1 L	21/02	H 0 1 L 21/02 B
	21/20	21/20
	21/322	21/322 Y
	21/36	21/36

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-358557	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月25日	(72) 発明者	浅山 英一 佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住 友シチックス株式会社内
		(72) 発明者	宝来 正隆 佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住 友シチックス株式会社内
		(72) 発明者	村上 浩紀 佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住 友シチックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 押田 良久 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶およびエピタキシャルウェーハ

(57) 【要約】

【課題】工程を増すことなく十分なゲッタリング効果を有する高密度集積度デバイス用のエピタキシャルウェーハ、およびそのウェーハを製造するのに適したS i 単結晶の提供。

【解決手段】 (1) 窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーブして育成したエピタキシャルウェーハ用に適したシリコン単結晶、(2) その単結晶を用い、表面にエピタキシャル層を成長させることを特徴とするエピタキシャルウェーハ、(3) その単結晶を用いた、熱酸化処理した場合に表面でOSFが 10^3 /cm²以上発生するウェーハの表面上にエピタキシャル層を成長させたウェーハ。(4) その単結晶を用いた、1100℃以上の熱処理後に断面にて 5×10^3 /cm²以上の欠陥が発生するスライス切断片の表面上にエピタキシャル層を成長させたウェーハ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーピングして育成されることを特徴とするエピタキシャルウェーハ用に適したシリコン単結晶。

【請求項 2】窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーピングして育成されたシリコン単結晶を用い、これから切り出されたウェーハ表面に、エピタキシャル層を成長させたことを特徴とするエピタキシャルウェーハ。

【請求項 3】窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーピングして育成されたシリコン単結晶から切り出され、熱酸化処理された場合に表面で酸化誘起積層欠陥が 10^2 個/cm²以上発生するこの単結晶のウェーハの表面上に、エピタキシャル層を成長させたことを特徴とするエピタキシャルウェーハ。

【請求項 4】窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーピングして育成されたシリコン単結晶から切り出され、1100℃以上の熱処理後に断面にて 5×10^3 個/cm²以上の欠陥が発生するこの単結晶のウェーハの表面上に、エピタキシャル層を成長させたことを特徴とするエピタキシャルウェーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の集積回路素子に使用されるシリコン単結晶、およびその単結晶から得られる集積回路を形成させるためのウェーハに関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコン半導体の集積回路素子（デバイス）の集積高密度化の傾向は、急速に進行しており、デバイスを形成させるシリコンウェーハの品質への要求は、ますます厳しくなっている。すなわち集積が高密度化するほど回路は繊細となるので、ウェーハ上でのデバイスが形成されるいわゆるデバイス活性領域においては、リーク電流の増大やキャリアのライフタイム短縮原因となる、転位などの結晶欠陥およびドーパント以外の金属系元素の不純物は、これまでよりはるかに厳しく制限される。

【0003】従来、デバイス用にCZ法（チョクラルスキー単結晶引き上げ法）による、シリコン単結晶より切り出した基板（ウェーハ）が用いられてきた。このウェーハには、通常 10^{18} atoms/cm³程度の酸素が含まれている。酸素は転位の発生防止によるウェーハの強度向上や、ゲッタリング効果などの有用な効果もあるが、一方においては酸化物となって析出し、デバイス形成時の熱履歴によって、転位や積層欠陥などの結晶欠陥をもたらすこともよく知られている。しかし、デバイス製造の過程で、フィールド酸化膜のLOCOS（local oxidation of silicon）による形成やウエル拡散層の形成に、1100～1200℃の高温で数時間保持されるため、ウェーハ表面近傍では酸素の外方拡散によって、厚さ数十μm前後の結晶欠陥のないDZ層（denuded zone）が形成され

る。このDZ層がデバイス活性領域となるので、自然に結晶欠陥の少ない状態がもたらされていた。

【0004】ところが、集積の高密度化に伴い、ウエル形成に高エネルギーイオン注入法が採用され、デバイスの製造が1000℃以下で処理されるようになると、酸素の拡散が遅くなるため、上記DZ層が十分に形成されなくなってきた。そこで、基板の低酸素化が進められたが、結晶欠陥は十分には抑制できず、酸素低減によるウェーハの性能劣化も生じ、満足すべき結果は得られなかった。このため、ウェーハ基板となるシリコンスライス上に、結晶欠陥をほとんど含まないSiのエピタキシャル層を成長させた、エピタキシャルウェーハが開発され、高集積度デバイスに多く用いられるようになっていく。

【0005】このようにして、ウェーハ表面のデバイス活性領域における結晶欠陥を完全になくすことは、エピタキシャルウェーハの採用によって、その可能性を高めることができる。しかし、金属系元素の不純物による汚染は、集積が高密度化するほどプロセスも複雑になってその機会が増し、影響も大きくなっていく。汚染の排除対策は基本的にはプロセス環境および使用材料のクリーン化にあるが、デバイス製造過程において完全になくすことは困難であり、その対処手段としてゲッタリングがある。これは、汚染により侵入してきた不純物元素をデバイス活性領域外の場所に集め、無害化する手段である。

【0006】金属系不純物元素は、比較的低温でSi結晶中に侵入固溶し、一般にSi中の拡散速度が速い。そして、転位や微細析出物による歪みなど、結晶の欠陥があると、結晶格子中に存在しているよりもエネルギー的に安定するため、そこに集まる傾向にある。そこで、意図的に結晶欠陥を導入し、そこに捕獲し封じ込める。この不純物を捕獲させる場所をシンクという。シンクを作る手段すなわちゲッタリングは、イクストリンシックゲッタリングとイントリンシックゲッタリングの2種がある。イクストリンシックゲッタリングは、ウェーハのデバイスを形成させる面の裏面側にサンドブラスト、研削、レーザー照射、イオン打ち込み、あるいはSi₃N₄膜や多結晶Si膜の成長など、外的要因によって歪みを与え結晶欠陥を導入する。これに対しイントリンシックゲッタリングは、酸素を含むCZ法単結晶によるウェーハにて低温と高温の熱処理を繰り返すと酸素に起因すると考えられる微小な欠陥が多数発生してくるが、この欠陥をシンクとして活用しようとするものである。

【0007】しかしながら、イクストリンシックゲッタリングの場合、工程数増加によるコスト上昇の他、歪みを与えた部分からのパーティクルの発生、処理によるウェーハの反りなどの問題がある。一方、イントリンシックゲッタリングは、ある程度の酸素が含有されている必要があるが、これがデバイス形成に有害な欠陥も生ずるおそれがある。それに効果的なシンクを作るための熱処

理が必要で、これも工数を増加させる。さらに、エピタキシャルウェーハの場合、エピタキシャル層形成の工程で、1050～1200℃の高温になるため、ウェーハ基板中の微小欠陥の核となるべき酸素析出物が縮小、消滅し、その後の熱処理でのシンクの形成を困難にしてしまう。このため、従来のイントリンシックゲッタリングの手段は、効果的には活用できない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高密度集積度デバイス用のエピタキシャルウェーハに関するもので、工程を増すことなく十分なゲッタリング効果を有するエピタキシャルウェーハ、およびそのウェーハを製造するのに適したSi単結晶の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】酸素含有に起因する結晶の微細欠陥に、酸化誘起積層欠陥（Oxidation-induced stacking fault：以下単に「OSF」と言う）がある。これはデバイス製造プロセスの高温酸化処理の際、酸化膜の下地結晶に発生する積層欠陥で、OSFの発生とSi結晶中の酸素量とは正の相関があり、この欠陥は酸素析出物を核として発達する。CZ法によって製造されたSi単結晶のウェーハを、1000～1200℃にて1～20時間熱酸化処理を施すと、単結晶の引き上げ軸を中心とするリング状のOSF（以下「OSFリング」という）が発生することがある。このOSFリングを含む基板の上にSiのエピタキシャル層を形成させると、リング領域の酸素析出物核は消失せず、エピタキシャル形成後のデバイス製造過程において、効果的なゲッタサイトとして機能することがわかった。

【0010】通常、OSFリングは、幅が数mmから十数mmで、他の領域との境界は極めてシャープである。また、引き上げ速度を早くするとリングの径は大きくなってウェーハ外周に近づき、遅くすると収縮していつ、さらには消滅してしまう。

【0011】このOSFリング領域の結晶欠陥によるゲッタリング効果に着目し、リングの幅を拡大させる条件について種々検討をおこなった。その結果、CZ法における単結晶育成時に、窒素をドーブすることによりリング幅の拡大が可能であることを見出したのである。

【0012】従来より、CZ法にて単結晶に窒素をドーブする効果については、結晶を強化すること（特公平7-76151号公報）、熱応力に伴う転位の発生や転位の運動を抑止すること（特開昭60-251190号公報）、ウェーハに発生するエッチピットの発生を抑止し、デバイスの酸化膜耐圧の低下を防止すること（特開平5-294780号公報）などが知られている。しかしながら、ゲッタリングに対する効果や、OSFリングの形状に及ぼす効果は全く不明である。そこで、OSFリングの幅を拡大し、それによる結晶欠陥をウェーハ全体に均一に発生させる条件を検討し、合わせてゲッタリング効果の有効性を調査

した。その結果、ドーブする窒素の量を 10^{13} atoms/cm³以上とすれば、ゲッタリングに有効なOSFの核を単結晶全体に均一に分散させることができ、その単結晶より得たスライス片を基板として表面にSiエピタキシャル層を形成させれば、表面欠陥が極めて少なく、かつデバイス製造工程において効果的なゲッタリング作用を有するウェーハが製造できることがわかった。このゲッタリング法は、エピタキシャル層の形成工程が、シンク形成の析出核を消失させやすい、p-、n-またはn+のデバイス用のウェーハに特に有効であり、ボロンがにドーブされ、Feがボロンにゲッタリングされる高濃度ボロンドープのp+ウェーハにおいても、Fe以外の元素に対し有効であった。

【0013】このエピタキシャル層を形成させたウェーハのゲッタリング効果は、MOSの発生ライフタイムにより評価される。このように窒素をドーブして、すぐれた効果の得られたウェーハにつき、さらに詳細な調査をおこなったところ、熱酸化処理後に、表面にてOSFが 10^2 /cm²以上発生していることがわかった。すなわち、熱酸化処理によってOSFがある程度以上発生するような欠陥核を、単結晶の状態にて保有していることが、すぐれたゲッタリング効果をもたらしたものだと思われた。

【0014】また、エピタキシャル層の形成は、ウェーハを1100℃以上に加熱しておこなうのが好ましい。そこで、この窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーブした単結晶から切り出したウェーハにつき、エピタキシャル層の形成と同様な1100℃以上の熱処理を施したところ、断面にて 5×10^3 /cm²以上の欠陥が観察された。このような欠陥はゲッタリングのシンクとして作用しウェーハのゲッタリング効果を向上させるもので、窒素をドーブすることによって生じた単結晶内の欠陥核によって得られたものである。

【0015】本発明の要旨は次の通りである。

【0016】(1) 窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーブして育成することを特徴とするエピタキシャルウェーハ用に適したシリコン単結晶。

【0017】(2) 窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーブして育成されたシリコン単結晶を用い、これから切り出されたウェーハ表面に、エピタキシャル層を成長させたことを特徴とするエピタキシャルウェーハ。

【0018】(3) 窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーブして育成されたシリコン単結晶から切り出され、熱酸化処理した場合に表面でOSFが 10^2 個/cm²以上発生するこの単結晶のウェーハの表面上にエピタキシャル層を成長させたことを特徴とするエピタキシャルウェーハ。

【0019】(4) 窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーブして育成されたシリコン単結晶から切り出され、1100℃以上の熱処理後に断面にて 5×10^3 個/cm²以上の欠陥が発生するこの単結晶のウェーハの表面に、エピタキシャル層を成長させたことを特徴とするエピタキシャルウェーハ。

【0020】

【発明の実施の形態】シリコン単結晶の窒素ドーブ量を 10^{13} atoms/cm³以上とするのは、これより窒素量が少ない場合、OSFリングの幅の拡大が不十分で、ゲッタシンのウェーハ内均一分散が得られないためである。また、ドーブ量の上限は特には規制しないが、多くなりすぎると多結晶になりやすくなるので、 4.5×10^{15} atoms/cm³程度までとするのが望ましい。

【0021】ドーブの方法としては、所要の濃度の窒素をドーブできるのであれば、どんな方法でもよく、原料中あるいは融液中への窒化物の混合、窒素を添加したFZシリコン結晶や表面に窒化珪素膜を形成させたウェーハの原料への混合、炉内への窒素あるいは窒素化合物ガスを流しながらの単結晶育成、熔融前の高温にて多結晶シリコンへの窒素あるいは窒素化合物ガスの吹き付け、窒化物製するつぼの使用等があげられる。

【0022】上記の窒素をドーブした単結晶をスライスし、表面を研磨洗浄化後エピタキシャル層を形成させ、ウェーハを作製するが、気相成長法の熱分解法など、結晶欠陥のないエピタキシャル層の形成方法であればどんな方法でも良い。このように窒素を 10^{13} atoms/cm³以上ドーブすることにより、ゲッタシンクとなる安定な欠陥をウェーハ全体に均一に分散させることができるが、その欠陥の数は、酸素やその他の不純物量、あるいは単結晶育成条件によって影響を受ける。エピタキシャルウェーハにおいては、デバイス活性化領域はエピタキシャル層にて確保できるので、ウェーハ基板では欠陥密度が十分確保されている必要がある。このような観点で欠陥数を調査の結果判明したことは、より安定したゲッタリング効果を得る上で望ましいのは、熱酸化処理した場合に表面でOSFが 10^2 個/cm²以上発生するようなウェーハを用いることである。またこのような望ましい欠陥数の検出手段としては、エピタキシャル層を形成させた後のウェーハ断面観察においても可能である。その場合、エピタキシャル層成長に好ましい1100℃以上の熱処理後に、 5×10^3 個/cm²以上の欠陥が観察されるとよい。

【0023】

【実施例】〔実施例1〕窒素ドーブの効果を示すため次のような2つの実験をおこなった。単結晶育成条件は、石英ルツボで高純度多結晶シリコン 50kg を熔融し、ボロンをドーバントとして直径 150mm の結晶方位〈100〉の単結晶を引き上げ速度 0.6mm/min とした。

【0024】まず初めに、窒素の添加効果を明らかにするため、単結晶が肩下300mmまで成長した段階で窒素ガスを炉内に 10 l/min 流してそのまま成長を続け、単結晶中の窒素を増加させた。次に、窒素ドーブ量を見積もりやすくするため、引き上げ中にガスによる窒素添加をおこなうのではなく、窒化膜を形成させた窒素量の明らかなシリコンウェーハを、原料の高純度多結晶シリコンとともに熔融することにより、窒素ドーブ量が 10^{12} 、 10

¹³または 10^{14} atoms/cm³とそれぞれ異なる3種の単結晶を育成した。

【0025】これら育成後の単結晶から、結晶軸に垂直な面に平行にウェーハ状の試験片を切り出し、酸素雰囲気中で1100℃、16時間の熱酸化処理を施した。その後、ライトエッチング液で5分間選択エッチングし、光学顕微鏡にてOSF密度を測定した。

【0026】図1に、窒素ガス導入によりドーブ量を変えた単結晶の、試験片切断位置における試験片面内のOSF密度の分布の調査結果を示す。この図は単結晶の中心から外周に向けて引いた線上のOSF密度分布を示したもので、通常OSFは通常単結晶の中心軸と同軸のほぼリング状となっている。肩下 100mm の位置の試験片はまだ窒素ガスが導入されてなく、400mm、700mmと肩下位置が下がるにつれて窒素ドーブ量が増加している。これから明らかなように、窒素ドーブ量が増すと、OSFリングの幅が増し、試験片全体にOSFが分布するようになり、密度のレベルも増大することがわかる。

【0027】図2に、窒素ドーブ量のレベルを変えて成長させた単結晶について、結晶成長軸に沿って採取した試験片のOSF密度を測定した結果を示す。この場合、縦軸は試験片の中心位置、および中心から試験片の外周方法に向かって 10mm おきの位置にて測定したOSF密度の平均値である。これから明らかなように、窒素ドーブ量が 10^{12} atoms/cm³では単結晶が成長するとOSF密度が減少してしまうが、 10^{13} atoms/cm³になると減少しても、かなりのOSF密度が維持され、 10^{14} atoms/cm³では、軸方向でも均一な高いOSF密度が得られることがわかる。また 10^{14} atoms/cm³の単結晶の場合、試験片全体に均一にOSFが分布していた。

【0028】〔実施例2〕実施例1にて 10^{14} atoms/cm³の窒素をドーブした単結晶から得られたウェーハに、堆積温度1150℃にて厚さ約 5 μm のエピタキシャル層を形成させた。得られたウェーハ試験片にて、ライトエッチング液で5分間の選択エッチングをおこない、光学顕微鏡にてエピタキシャル層表面の欠陥密度および断面の欠陥密度を測定した。

【0029】図3に試験片の中心から外周方向へ向けての位置における、表面と断面の欠陥の密度測定結果を示す。これから明らかなように、この窒素をドーブした単結晶によるウェーハは、エピタキシャル層形成後にて、下層の単結晶の断面にすでに 10^4 個/cm²前後の欠陥が観察され、高温のエピタキシャル層形成時にも酸素析出物が消滅しにくくなっていることが確認された。また、エピタキシャル層表面および断面には欠陥が観察されず、デバイス活性領域となるエピタキシャル層に対し、下層単結晶部の欠陥の突き抜けが生じていないことも確認することができた。

【0030】〔実施例3〕抵抗率が10Ωcmまたは0.008Ωcmの、高抵抗または低抵抗の2種のウェーハ基板を対

象に、それぞれ窒素をドーピングしていないもの、窒素を 10^{12} 、 10^{13} または 10^{14} atoms/cm³ドーピングしたものの8種の単結晶を作製し、それぞれの単結晶からウェーハ基板を切り出して堆積温度1150℃にて厚さ約5μmのエピタキシャル層を形成させ、ウェーハとした。

【0031】これらのウェーハ表面を、3ppmのCu(N₂O)₂水溶液にてスピンコーターを用いて汚染させた後、デバイス製造工程を想定したモデル熱処理を乾燥酸素中でおこない、熱処理の進行に伴うゲッタリング効果の変化を調査した。

【0032】図4に、モデル熱処理の温度と時間条件を示す。図の工程中、A、B、Cとして示した3つの時点においてウェーハを引き出し、熱処理の進行に伴うゲッタリングの効果を調査した。ゲッタリングの効果は、熱酸化膜を弗酸で除去した後、1000℃にて2時間、乾燥酸素雰囲気にて酸化し約75nmのゲート酸化膜を形成させ、500nm厚のAl膜を蒸着後、450℃で30分のシンタリングをおこない、ガード電極を有する1mm角のゲート電極を作製し、これを用いたMOSの発生ライフタイムの測定により評価した。

【0033】図5に、発生ライフタイムを測定した結果を示す。窒素をドーピングしていない単結晶によるウェーハは、エピタキシャル層形成直後の発生ライフタイムは短く、熱処理の進行とともに長くなるが十分ではない。これに対し 10^{13} または 10^{14} atoms/cm³の窒素をドーピングした単結晶から作製したウェーハにおいては、デバイス製造工程の初めから終わりまでほぼ一定の長いライフタイムが得られている。ドーピング量が 10^{12} atoms/cm³の場合、ドーピングしていない場合と似た傾向を示している。これに対し 10^{13} atoms/cm³では、実施例1の図2に示したように、OSF密度は窒素ドーピング量 10^{14} atoms/cm³の単結晶に比較し低かったにもかかわらず、ゲッタリング能力は*

* 10^{14} atoms/cm³の場合とほぼ同等である。このことは、窒素ドーピング量が 10^{13} atoms/cm³以上あれば、ゲッタリングに十分なシンクが形成されるものと推定される。さらに、p/p-とp/p+とでゲッタリング効果に大きな差が見られないことから、窒素をドーピングした単結晶により得られたエピタキシャルウェーハのゲッタリング能力は、ウェーハの抵抗率に依存しないことが明らかである。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、工程やコストを増すイクストリンシックやイントリンシックのゲッタリング効果増大処理を必要とせず、エピタキシャル層形成などの高温の処理工程でも消失しがたい欠陥核を有するエピタキシャルウェーハ用母材となるシリコン単結晶を得ることができ、その単結晶を用いて製造することにより、デバイス活性領域に欠陥がなく、しかもゲッタリング効果のきわめて高い、高密度集積度デバイス用のエピタキシャルウェーハを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】窒素ドーピング量の増加に伴いOSFのウェーハ内密度分布が変化することを示す図である。

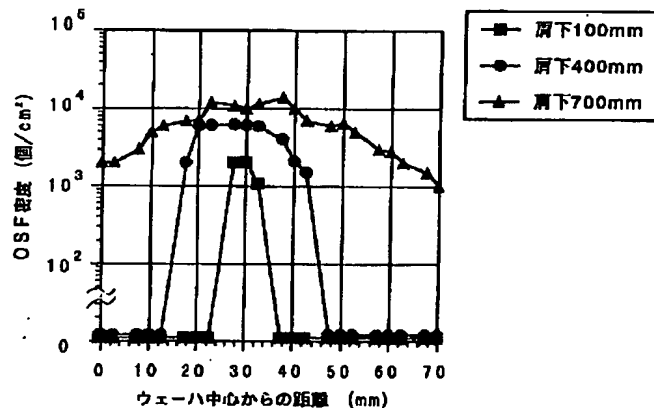
【図2】OSF密度の単結晶軸方向の分布が、窒素ドーピング量増加により、高かつ均一になることを示す図である。

【図3】得られたエピタキシャルウェーハの表面と内部(断面)の結晶欠陥の分布を示す図である。

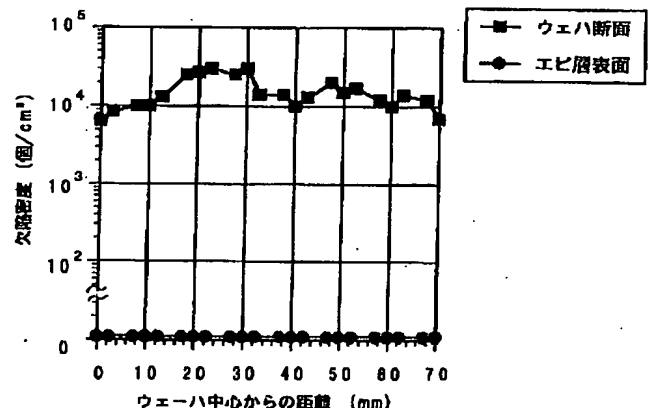
【図4】ウェーハのゲッタリング能力を評価するために用いたデバイス製造工程に相当する温度履歴パターンを示す図である。

【図5】発生ライフタイムの製造工程に伴う変化を、窒素ドーピング量の異なるウェーハにより測定した結果を示す図である。

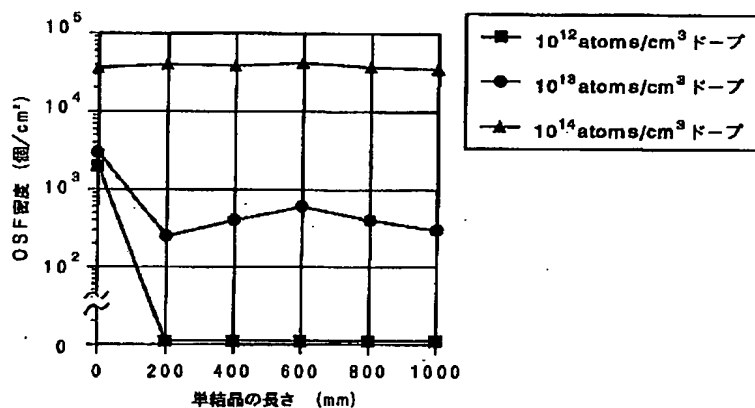
【図1】



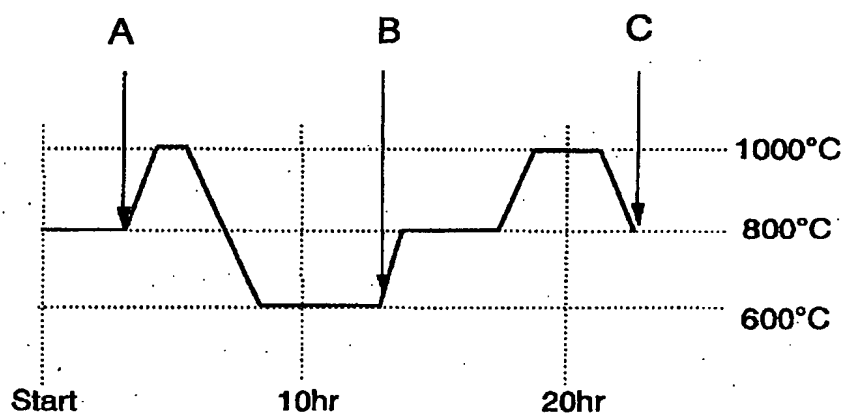
【図3】



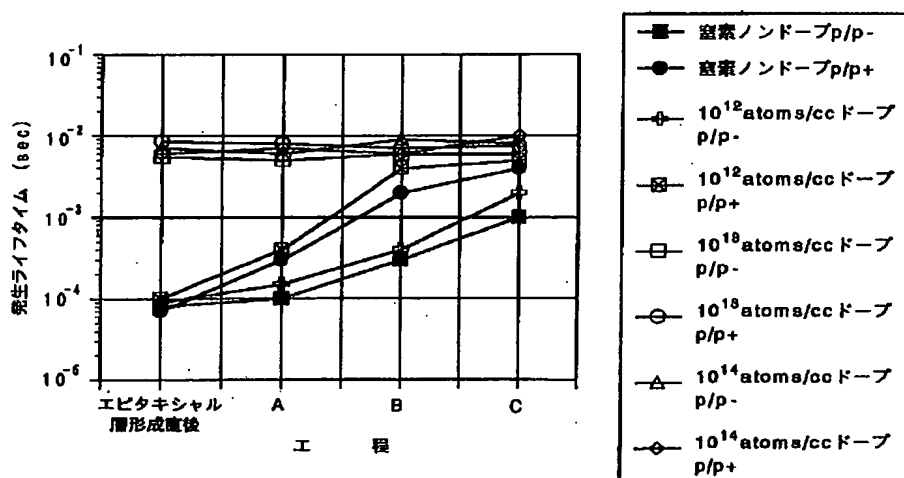
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 久保 高行
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
友シチックス株式会社内